

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279718

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月 4 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
B 4 1 J 2/01				
C 0 9 D 11/10	P T U	7415-4 J		
		8306-2 C	B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)				

(21)出願番号 特願平5-68471

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月26日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72)発明者 菅 祐子

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キャ  
ノン株式会社内

(72)発明者 高出 文

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キャ  
ノン株式会社内

(72)発明者 柏崎 昭夫

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キャ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法及び記録機器

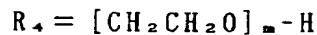
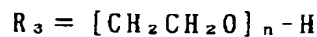
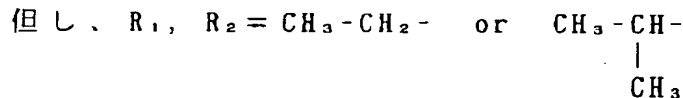
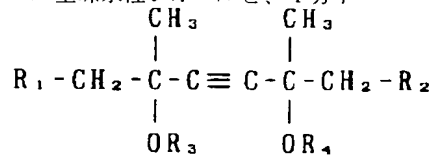
(57)【要約】

【目的】 普通紙を用いて印字性能高く、品位に優れ、かつ定着性の良い記録を実現するインクジェット用記録液及びこれを用いた記録方法及び記録機器を提供する。

【構成】 水溶性ウレタンオリゴマーを含む水性記録液において該水溶性ウレタンオリゴマーが特定の構造式で表わされるアセチレングリコール型疎水性ジオールと、分子中に 2 個の水酸基 1 乃至 2 個のカルボキシル基を持つカルボキシル型親水性ジオールとジイソシアナートからなる水溶性ポリウレタンであることを特徴とするインクジェット用記録液及びこれを用いた記録方法及び記録機器。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、水溶性有機溶剤、着色剤、および水溶性ウレタンオリゴマーを含む水性記録液において、該水溶性ウレタンオリゴマーが下記構造式(1)で表されるアセチレングリコール型疎水性ジオールと、1分子



【請求項2】 インクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、請求項1に記載のインクを使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項3】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、前記インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項5】 ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドを含む請求項4に記載の記録ユニット。

【請求項6】 インク滴を吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項7】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項6に記載のインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はインクジェット記録装置に用いられる記録液及びこれを用いたインクジェット記録方法及び記録機器に関し、さらに詳しくは、上質紙、コピー用紙、レター用紙、熱転写用紙、ワイアードットプリンター用紙用ビジネスフォーム紙、などのいわゆる普通紙を用いて、印字濃度が高く、品位に優れかつ定着性の良い記録を実現する記録液及びインクジェット記録方法及び記録機器に関する。

## 【0002】

中に2個の水酸基と1ないし2個のカルボキシル基を持つカルボキシル型親水性ジオールと、ジイソシアナートからなる水溶性ポリウレタンである事の特徴とするインクジェット用記録液。構造式(1)

## 【化1】



【従来の技術】 従来より水溶性の染料を水性媒体中に溶解した水性インクがインクジェット用の記録液として用いられている。これらの記録液においては、

- (1) 充分な濃度の画像を与えること
- (2) 被記録材上での乾燥性が良いこと
- (3) 記録画像ににじみがないこと
- (4) 水、アルコールなどと接触しても記録画像の流れ出しがないこと
- (5) 記録画像が耐光性にすぐれること
- (6) ノズルの先端でのめづまりを生じないこと
- (7) 連続印字したときや、長時間放置後の記録開始時に記録画像の掠れなどの不都合が生じないこと
- (8) 保存時、インクが安定であること
- (9) 使用者の安全性に問題が無いこと
- (10) 使用時、記録手段を構成する部材と接触しても問題を起さないことなどが要求され、更に熱エネルギーを利用するインクジェット記録方式では上記要求項目に加えて
- (11) 耐熱性にすぐれ且熱エネルギー発生素子に悪影響を与えないことが必要である。

【0003】 これらの性質に関して、従来実用されているインクジェット記録液の材料構成では、互いに上記項目がトレードオフの関係になり、近年の性能要求は満足出来にくくなっている。従来から実用されている記録液はそのほとんどが水溶性の染料と水、水溶性有機溶剤からなり印字品位と定着性を両立させることは特に難しい課題であった。従来典型的には、水系記録液にポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、などの水溶性樹脂を添加することによって不規則にじみを減少し、印字品位をたかめることは知られている。しかしながらこれらの材料ではインクの粘度が高くなり、吐出の応答周波数が低下する、ノズルの先端における乾燥による増粘によって初期の応答性が悪化する、蒸発乾燥が逆に悪くなる、などの弊害が見られ、実用性

はいまだ不十分といわざるを得なかった。

【0004】また定着性を上げるために記録液に臨界ミセル濃度以上の量の界面活性剤を添加する方法の提案もある。この方法を取ると、極めて素早く記録液が浸透し、紙の種類、紙表面のむら等に比較的依存することなく、記録液を浸透させることが出来、不規則にじみが少ない印字を得る事が出来る。しかしながら記録液のドットの広がりが大きく、ぼやけた印字濃度になることは防ぎようがなく解決手段とはなりがたい手段である。すなわち界面活性剤にも大きな限界が存在する。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】本発明は水系インクの定着性と印字品位を両立させ、上記の各要求性能も満足させるインクの新規な構成の提案である。従来技術の既存水溶性樹脂の添加では解決し得なかった上記欠点を解決することである。

【0006】

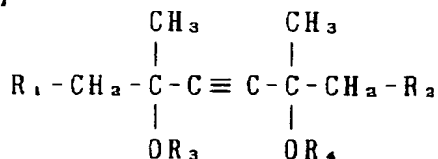
【課題を解決するための手段】上記課題は、水溶性有機溶剤、水溶性染料および／または顔料分散体および界面活性オリゴマーを含有する水性記録液において、該界面

10

ングリコール型疎水性ジオールと1分子中に2個の水酸基と1ないし2個のカルボキシル基を持つカルボキシル型親水性ジオールとジイソシアナートからなる水溶性ポリウレタンである事を特徴とするインクジェット用記録液によって解決される。構造式(1)

【0007】

【化2】

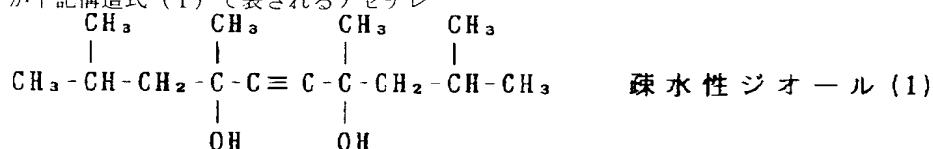


以下本発明を更に詳細に説明する。

【0008】ここで本発明で用いられるアセチレングリコール型疎水性ジオールは、それ自身界面活性剤として知られている物質を合成反応の原料として使用することが出来る。すなわち、以下の化合物である。

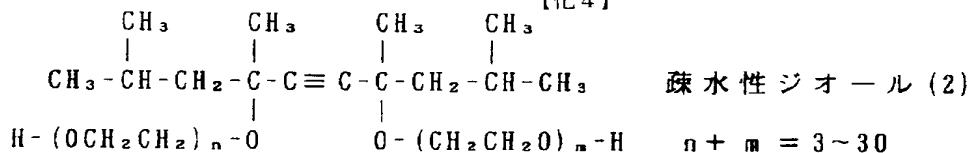
【0009】

【化3】



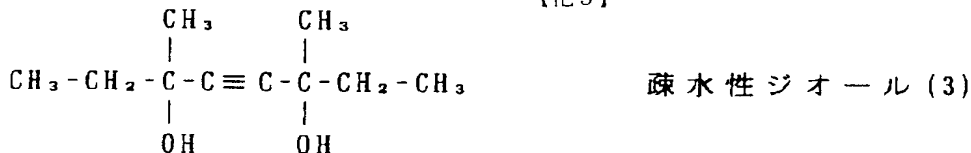
【0010】

【化4】



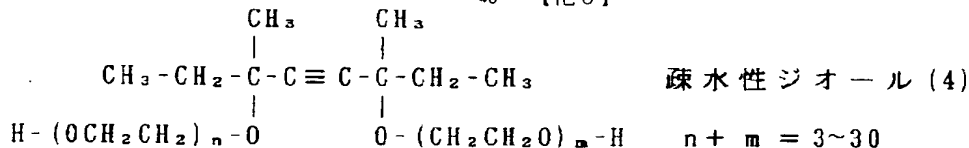
【0011】

【化5】



【0012】

40 【化6】



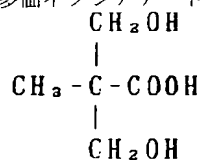
アセチレングリコール類は、Air Products Co.(Allentown U.S.A.)、日信化学工業(日本)、川研ファインケミカル(日本)、等のメーカーから上記の化合物が界面活性剤として入手することが出来る。

【0013】カルボキシル型親水性ジオール化合物は、

50

下記のような化合物である。ジオール(1)は、ジメチロールプロピオン酸という名称で、市販されている物質である。ジオール(2)以下はいずれもグリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の多塩基酸無

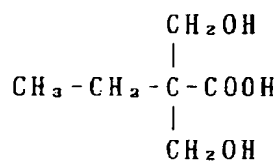
水物との反応によって得られるエステルである。このような物質は、上記以外の多価アルコールと多塩基酸無水物からの誘導体として種々可能である。これらの中で下記物質が本発明の水溶性ウレタンオリゴマーの合成に適する。ジオール基は多価イソシアナートと反応し、連鎖



ジオール (1)

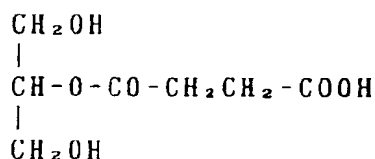
10

【0015】



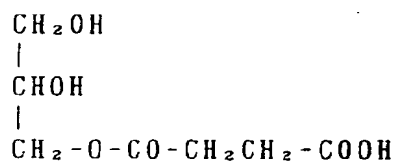
ジオール (2)

【0016】



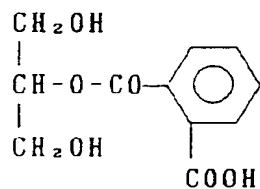
ジオール (3)

【0017】



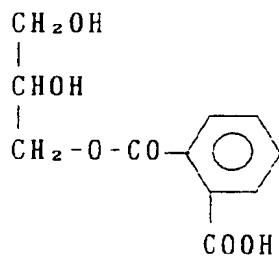
ジオール (4)

【0018】



ジオール (5)

【0019】



ジオール (6)

【0020】

結合に使用される。一方カルボキシル基はアニオン型の水溶性を与える官能基として作用する。

【0014】

【化7】

【化8】

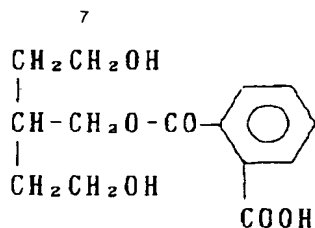
【化9】

【化10】

【化11】

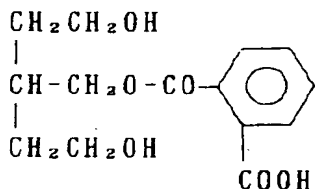
【化12】

【化13】



ジオール (7)

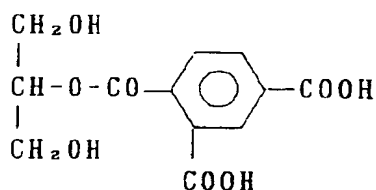
【0021】



【化14】

ジオール (7)

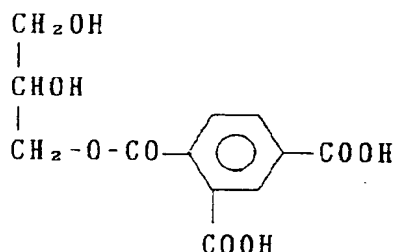
【0022】



【化15】

ジオール (9)

【0023】



【化16】

ジオール (10)

本発明の水溶性ポリウレタンに用いるイソシアナート化合物としては、従来から知られているところのトリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、及び、ヨリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、のアダクト体、ウレタン変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、ウレタンプレポリマー等が用いられる。本発明の水溶性ポリウレタンを合成するには、基本的には2官能性のイソシアナートを用いるが、分岐構造をとらせる場合などは、可溶性を保ち得る範囲で3官能性以上の多価イソシアナートを併用することももちろん出来る。

【0024】水溶性ウレタン化合物の合成方法は、反応そのものとしては特別に新規な条件はなく、典型的には、以下のような手順にて行う。

〔1〕ブロック型ウレタンオリゴマー

(1) 疎水性ジオールのオリゴマー化

疎水性ジオールを活性水素を持たない溶媒に溶解する。ここで好ましい溶媒としてはグリコール化合物のジアルキルエーテル類、ジエステル類、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ケトン類、ジオキサン、酢酸エステル類、ハロゲン化芳香族化合物、等である。このようにして作成した溶液を、60～110℃に保持し、攪拌させつつ、ジイソシアナート化合物溶液を滴下反応させる。反応溶液の粘度と水酸基価をモニターして一定の反応率に到達したならば、滴下を止める。次いでウレタン化反応の触媒溶液を滴下し、同一の温度ないし、可能ならば温度を上げ、更に数時間攪拌を行う。このようにしてジイソシアナートの反応を完結させ、未反応のジイソシアナートを残さないようにする。このような処置は公知の事柄であるが以後の反応でゲル化等の問題を起こさない為に重要である。このようにして水酸基末端の疎水性ジオールオリゴマーを得る。

(2) カルボキシル型ジオールのオリゴマー化

カルボキシル型ジオールをウレタンオリゴマー化する反応も基本的には上記と同様であるが、以下の点に注意すれば容易に反応を進めることが出来る。すなわち、カルボキシル基とイソシアナートとの反応を抑制するため

に、反応温度は、60℃以下、好ましくは45℃付近に制御する。反応に伴う温度上昇が80℃以上になることの無いように、滴下速度には注意する。このようにしてイソシアナート末端のカルボキシル型ジオールオリゴマーを得る。

(3) 疎水性ジオールオリゴマーとカルボキシル型ジオールオリゴマーからブロック型ウレタンオリゴマー

この反応はDMF等の極性溶媒にそれぞれを溶解し疎水性ジオールオリゴマー側にウレタン化触媒を加え、この溶液を、イソシアナート末端のカルボキシル型ジオールオリゴマー溶液中に滴下する。反応させる物質の量比は、目的とするブロック構造によるが平均的な繰返し数はイソシアナートと水酸基のモル数によって決る。生成する物質を水溶液として取り出す場合には、反応が終了した段階で、所定の塩基を加え、水可溶な状態とし、減圧下DMFを蒸留除去しつつ、徐々に水と塩基を捕いながら水系に置き換えていくことによって達成する。ここで用いる塩基としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、等のアルコールアミン類、アミノメチルプロパノール等に代表される、アミノアルコール類、アンモニア、モルフォリン、ピペリジン、等の環状アミン類、アルカリ金属、アルキルアミン類、である。

【ランダム型ウレタンオリゴマー】上記の疎水性ジオールとカルボキシル型ジオールをランダムに結合することもちろん可能である。このような物質は、それぞれのジオールを所定の量で混合し、ジイソシアナートを滴下しつつ一括して反応させることによって得ることが出来る。この場合、疎水性ジオールとカルボキシル型オリゴマーがなるべく交互に連鎖に入るようにするには両ジオールを共通に溶解出来る溶媒であって、かつ生成するウレタン化合物をも良く溶解する溶媒を選択することが重要である。

【0025】本発明の水溶性ウレタンオリゴマーは種々の構造をとる。疎水性ジオールからなるウレタンオリゴマーをUA-1、親水性ジオールからなるウレタンオリゴマーをUBと表すならば

1. UA-UB-UA

2. UB-UA-UB

3. UA-UB

4. [UA-UB-UA]<sub>n</sub>

5. [UB-UA-UB]<sub>m</sub>

6. UB ——— UB

UA

7. UA ——— UA

UB

8. [UA-UB]<sub>r</sub>

等である。

【0026】ランダムに結合させた場合は、上記のような機能分離構造ではないので界面活性能は低い、相溶性はむしろ高いという特徴を持つ。これらの中で好ましい構造は、上記のような機能分離構造を持った物質である。

【0027】以上のようにして合成される本発明の水溶性ウレタンオリゴマーの分子量は概ね500～5000程度であり、好ましくは3500以下である。5000よりも大きいと溶解性が低下すると共に、粘度が高いという欠点が生じる。

【0028】本発明に用いられる色材としては、水溶性染料およびまたは顔料分散体のいずれでもよい。水溶性染料としては、特開昭59-93765号、特開昭59-174664号、特開昭59-56466号、特開昭59-78273号に開示されているような染料種、すなわち、アゾ、アントラキノン、フルオラン、オキサジン、ジオキサジン、フタロシアニン、などである。これらは特開昭61-113668号、特開昭61-113669号に開示されているような手段を用いてインクジェットインク用に精製された、純度の高いものである事が必要である。顔料としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ、チオインジゴ系、ペリノン、ペリレン系、イソインドリノン系、アゾメチンアゾ系、カーボンブラックなどであり、それらの分散体である。

【0029】本発明で使用する色材の使用割合は、被記録材に十分な着色濃度を与える濃度であればいずれの濃度でも良いが、一般的には記録液中で2乃至10重量%を示す割合が好ましい。顔料を色材として用いる場合には、分散剤によってあらかじめ水性分散体として処理しておくことが必要であるが、好適な分散剤は特開昭56-147863号に開示されるような付加重合型高分子分散剤を用い、製造は特開平2-255875号に開示されている分散方法に従う事が望ましい。

【0030】本発明の記録液は水溶性有機溶剤を、乾燥防止剤として必須に用いる。そのような水溶性有機溶剤としては、γブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等のアミド類、ジアセトンアルコール等のケトアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6ヘキサントリオール、1, 2, 4ブタントリオール、1, 2, 5ペンタントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、等の多価アルコー

ルの低級アルキルエーテル類、トリエチレングリコールジメチル（またジエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（またはジエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類、スルホラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0031】本発明に用いる材料の使用割合としては、すべての材料組成物として、粘度が概ね6cps以下（25℃）、表面張力が30～60dyne/cm（25℃）、の範囲に入るようにすることが第1の要件である。それぞれの物質としては、保湿剤としての水溶性有機溶剤が5～40wt%、水溶性ウレタンオリゴマー0.05～5wt%である。

【0032】本発明の記録液には新規な化合物として、界面活性性能を有する水溶性ウレタンオリゴマーを含有する。水溶性ウレタンオリゴマーは、従来公知の界面活性剤と比較すると、繰返し構造を有して重合度が大きく、浸透速度の調節が容易である。またアニオン基を多数持った重合体なので、記録紙上のインクから媒体

（水、水溶性有機溶剤）が、蒸発、浸透した時、粘度上昇が大きく不規則にじみが生じにくいという特徴を示す。スチレン-アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、糖/セルロース誘導体等の水溶性ポリマーを添加すると、粘度上昇による不規則にじみ減少の効果があることは以前から知られている。しかし、本発明の水溶性ウレタンオリゴマーを用いた場合には、浸透性を高める作用の後にそれが現れるので、定着速度を高めながら不規則にじみを防止出来る。

【0033】これらの好ましい作用の現れる理由は明らかでないが、以下のように推定される。

1. 乾燥の初期段階は大きな空隙への浸透である。疎水性ジオールの持つ自由度の高い疎水性原子団は紙表面及び空隙表面の疎水性部分に速やかに吸着し、浸透を早める。

2. 水の蒸発が始まり、乾燥途中においては、カルボキシル基による凝集力によって粘度が上昇し、同時に水溶性溶剤と水溶性ウレタンオリゴマーとの親和性が高いので、小さい空隙への拡散は止まり記録紙上で不規則にじみが減少する。

3. 媒体の蒸発後は疎水性の側鎖が表面に現れ耐水性を損なうことがない。

という作用を持っていると推察される。このような水溶性ウレタンオリゴマーの効果によってこれまでのインクではトレードオフになっていた、印字品位と定着性の両立が実現される。

【0034】次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

#### 合成例1

疎水性ジオールからなるウレタンオリゴマー：UA-1  
サーフィノール104（日信化学工業（株）の製品、本

文中の疎水性ジオール（1））0.5モル（11.3グラム）をエチルセロソルブアセテート300グラムに溶解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を備えたフラスコに入れる。滴下装置にヘキサメチレンジイソシアナートの0.45モル（約75.6グラム）をエチルセロソルブアセテート100グラムと混合した溶液をいれる。フラスコを65℃に加熱、攪拌し、乾燥窒素を導入しながら、3時間かけて滴下反応させた。その後4時間攪拌を続した。その間の温度上昇は最高で、105℃であった。フラスコ中の温度が80℃に低下した段階で、ジブチル錫ジラウリレートのトルエン溶液を滴下し、（有効分0.1グラム）更に反応を2時間持続させ、ウレタン化反応を完結させた。このようにして数平均分子量1300の化合物を得た。

#### 合成例2

親水性ジオールからなるウレタンオリゴマーUB-1ジメチロールプロピオン酸（藤井義通商（株）の製品、本文中の親水性ジオール（1））1モル（134グラム）をブチルセロソルブアセテート350グラムに溶解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を備えたフラスコに入れる。滴下装置にヘキサメチレンジイソシアナートの0.9モル（約156グラム）をブチルセロソルブアセテート100グラムと混合した溶液をいれる。フラスコを45℃に加熱、攪拌し、乾燥窒素を導入しながら、3時間かけて滴下反応させた。その後4時間攪拌を続した。その間の温度上昇は最高で、80℃であった。フラスコ中の温度が60℃に低下した段階で、ジブチル錫ジラウリレートのトルエン溶液を滴下し、（有効分0.2グラム）更に反応を2時間持続させ、ウレタン化反応を完結させた。このようにして数平均分子量1560の化合物を得た。

#### 合成例3

UA-1とUB-1からなる水溶性ウレタンオリゴマーUC-1

UA-1 35グラムとジブチル錫ジラウリレート0.1グラムを150グラムのDMFに溶解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を備えたフラスコに入れる。滴下装置にUB-1 80グラムを200グラムのDMFに溶解した溶液を入れる。フラスコを80℃に加熱攪拌し、乾燥窒素を導入しながら、1.5時間かけて滴下反応させた。その後4時間攪拌を続した。その間の温度上昇は最高で、95℃であった。フラスコ中の温度が75℃に低下した段階で、ジブチル錫ジラウリレートのトルエン溶液を滴下し、（有効分0.04グラム）更に反応を2時間持続させ、ウレタン化反応を完結させた。このようにして数平均分子量4800の化合物を得た。生成した化合物の理想的な構造は、[UB-1]-[UA-1]-[UB-1]のブロックである。得られた物質は、モノエタノールアミンで中和し、DMFを除去し、水溶液とした。

## 合成例4

疎水性ジオールからなるウレタンオリゴマー：UA-2  
サーフィノール465（日信化学工業（株）の製品、本  
文中の疎水性ジオール（2） $m+n=10$ ）0.3モル  
（200グラム）をエチルセロソルブアセテート350  
グラムに溶解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を  
備えたフラスコにいれる。滴下装置にヘキサメチレンジ  
イソシアナートの0.2モル（約33.6グラム）をエ  
チルセロソルブアセテート100グラムと混合した溶液  
をいれる。以下合成例1と同様にして反応を行い、エタ  
ノールによる沈澱精製の後、数平均分子量2300の化  
合物を得た。

## 合成例5

親水性ジオールからなるウレタンオリゴマー：UB-2  
グリセリンとオルソ無水フタル酸の反応物、（本文中の  
親水性ジオール（5））0.5モル（120グラム）を  
エチレングリコールジメチルエーテル300グラムに溶  
解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を備えたフ  
ラスコにいれる。滴下装置にイソフロンジイソシアナ  
ートの0.37モル（約121グラム）をエチレングリ  
コールジメチルエーテル200グラムと混合した溶液を  
いれる。フラスコを45℃に加熱、攪拌し、乾燥窒素を導  
入しながら、3時間かけて滴下反応させた。その後4時  
間攪拌を継続した。その間の温度上昇は最高で、75℃  
であった。フラスコ中の温度が60℃に低下した段階  
で、ジブチル錫ジラウリレートのトルエン溶液を滴下  
し、（有効成分0.2グラム）更に反応を3時間継続さ  
せ、ウレタン化反応を完結させた。このようにして数平  
均分子量1870の化合物を得た。

## 合成例6

UA-2とUB-2からなる水溶性ウレタンオリゴマー  
UC-2

UA-2 40グラムとジブチル錫ジラウリレート0.  
1グラムを150グラムのDMFに溶解し、窒素バブル  
装置、滴下装置、攪拌機を備えたフラスコに入れる。滴  
下装置にUB-2 60グラムを200グラムのDMF  
に溶解した溶液を入れる。フラスコを80℃に加熱、攪  
拌し、乾燥窒素を導入しながら、1.5時間かけて滴下  
反応させた。その後4時間攪拌を継続した。その間の温  
度上昇は最高で、87℃であった。フラスコ中の温度が  
65℃に低下した段階で、ジブチル錫ジラウリレートの  
トルエン溶液を滴下し、（有効成分0.04グラム）更  
に反応を2時間継続させ、ウレタン化反応を完結させ  
た。このようにして数平均分子量4500の化合物を得  
た。生成した化合物の理想的な構造は、[UB-2]-  
[UA-2]のブロックである。得られた物質は、モノ  
エタノールアミンで中和し、DMFを除去し、水溶液と  
した。

## 合成例7

疎水性ジオールと親水性ジオールからなる交互ウレタン

オリゴマー：UC-3

サーフィノール82（日信化学工業（株）の製品、本文  
中の疎水性ジオール（3））0.5モル（85グラム）  
と、トリメチロールプロパンと無水オルソフタル酸との  
反応物（本文中の親水性ジオール（7））0.5モル  
（141グラム）をエチルセロソルブアセテート250  
グラムに溶解し、窒素バブル装置、滴下装置、攪拌機を  
備えたフラスコにいれる。滴下装置にヘキサメチレンジ  
イソシアナートの0.45モル（約75.6グラム）を  
エチルセロソルブアセテート100グラムと混合した溶  
液をいれる。以下合成例1と同様にして反応を行い、エ  
タノールによる沈澱精製の後、数平均分子量1150の  
化合物を得た。得られた物質は、モノエタノールアミン  
で中和し、エチルセロソルブアセテートを除去し、水溶  
液とした。

【0035】本発明のインクの作成方法としては、はじめに、本発明による分散樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、かくはんした後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に本発明において使用される化合物、上記で挙げたような成分を加え、攪拌し記録液とする。

【0036】又、アルカリ可溶型樹脂を使用する場合、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことが効果的である。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への吸着を促進するものである。アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、あるいは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましい。一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ローミル、サンドミルなどが挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのイズを小さくする。粉碎メディアの充填率を大きくする、また処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機等で分級するなどの手法が用いられる。またはそれらの手法の組合せが挙げられる。

【0037】本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。また、特に本



発明において、記録ヘッドはそのノズル表面がはつインク処理されていなくともよいが、処理されていることがより望ましく、効果的である。はつインク処理されていない場合は、染料系のインクにおいても吐出口周辺部の液だまりの発生が著しいが、特に本発明によるインクを用いる場合には、はつインク処理を施したヘッドについて効果的である。そのはつインク方法としては、特に限られるものではないが、例えば、シリコンオイル、含弗素低分子及び高分子化合物等でヘッド表面を処理することが挙げられる。このようなはつインク剤としては、具体的には、K P - 8 0 1 (商品名、信越シリコン)、ディフェンサ (商品名、大日本インキ)、C T X - 1 0 5、8 0 5 (商品名、旭硝子)、テフロン A F (商品名、デュボン) 等多数のものが挙げられる。またその処理方法については、例えば、特開昭 6 4 - 3 1 6 4 2 等公知の方法で行うことができる。

【0038】次いで本発明の記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式が好ましい。また電気機械変換素子を使用した記録ヘッドも使用することが出来る。熱エネルギーを使用したその装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。ヘッド13は、インク流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック等と間熱記録に用いられている発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15 (図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない) とを接着して得られる。発熱ヘッド15は、酸化シリコンなどで形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

【0039】記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。ここで電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカスが突出し、オリフィス22より記録液滴24となり、被記録体25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板27と、図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。

【0040】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-A線での断面図である。図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となりカンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘ

ッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出面と当接しキャッピングを行う構成を具える。さらに63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。

【0041】上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵やほこり等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66は、ガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部は、モータ68によって駆動されるベルト69と接続 (不図示) している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0042】51は、被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これら構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0043】上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャリッジ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。なお、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0044】上述した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0045】図5は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針 (不図示) を挿入す

### 【实施例】

【表 1】

【表 2】【表 3】

顔料分散液の成分	添加量 (重量部)
スチレン/アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (ガラス転移温度87℃、酸価1750、分子量11000)	2.5
アミノメチルプロパノール	0.5
イオン交換水	79.0
ジエチレングリコール	6

下記表4のように調整したインクを、記録信号に応じた  
熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させる  
オンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェッ  
ト記録装置を用いて試験を行った。  
【0050】  
【表4】

記録液の成分	添加量 (重量部)
上記分散液	25
グリセリン	8
エチレングリコール	5
エタノール	5
水溶性ウレタンオリゴマーUC-2	3.0 (固形分)
イオン交換水	56.0

## 実施例3

【表5】

【0051】

顔料分散液の成分	添加量 (重量部)
メチルメタクリレート/アクリル酸/ヒドロキシエチル メタクリレート共重合体 (ガラス転移温度86℃、酸価145、分子量7500)	1.5
モノエタノールアミン	0.5
イオン交換水	77.5
エチレングリコール	4.5

上記表5の成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加  
温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試  
作されたカーボンブラック (S170、デグサ製) 15  
部、イソプロピルアルコール1部を加え、60分間ブレ  
ミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行  
った。

分散機                      サンドグラインダー (五十嵐  
機械製)  
粉砕メディア                ジルコニウムビーズ 0.5  
mm径

粉砕メディアの充填率    70%  
粉砕時間                    10時間

さらに遠心分離処理 (12000RPM、20分間) を  
おこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0052】下記表6のように調整したインクを、記録  
信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインク  
を吐出させるオンデマオ型マルチ記録ヘッドを有するイン  
クジェット記録装置を用いて試験を行った。

【0053】

【表6】

インクの成分	添加量 (重量部)
上記分散液	30
グリセリン	12
ジエチレングリコール	15
2-ピロリドン	5
イソプロピルアルコール	3
水溶性ウレタンオリゴマーUC-3 (固形分)	2.0
イオン交換水	33.0

## 実施例4

実施例1の顔料分散液の調製およびインクの作成において、分散樹脂を $\alpha$ -メチルスチレン/メタクリル酸/イソチルアクリレート共重合体(ガラス転移温度96℃、酸価243、分子量6500)に変更しかつ、水溶性ウレタンオリゴマーとしUC-1を使用した以外は実施例1と全く同様にして顔料分散液の調製およびインクの作

成、印字試験を行った。

## 【0054】実施例5

下記表7の成分を混合溶解し、口径0.2 $\mu$ のフィルターを用いて濾過し、記録液とした。なお染料はインクジェット用に脱塩精製したものを用いた。

## 【0055】

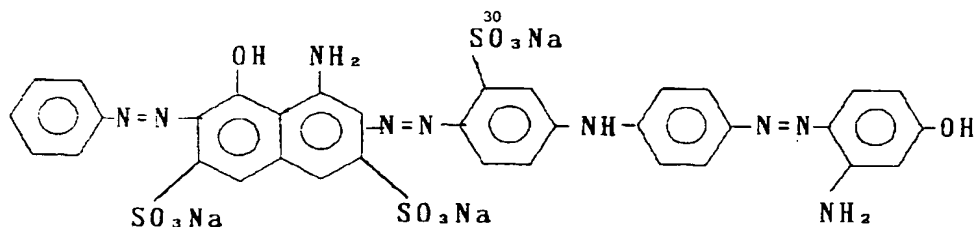
## 【表7】

記録液の成分	添加量 (重量部)
水溶性黒色染料ダイレクトブラック168 (下記構造)	3
グリセリン	10
エチレングリコール	8
水溶性ウレタンオリゴマーUC-1	1
水	78

表7の水溶性黒色染料は下記構造からなる。

## 【化17】

## 【0056】



調製した各記録液を、BC-01カートリッジ(バブルジェット方式のインクジェット記録装置:BJ-10V 40用)に用いる記録ヘッド:キヤノン製)に充填し、1)印字濃度、2)濃度むら、3)にじみの発生率、4)乾燥時間の4項目の性能評価を行った。

## (評価方法)

(印字濃度)市販の電子写真コピー用紙に全ノズル同時駆動させ、1.3cm×2.0cmのべた印字パッチを作成し、24時間乾燥させた後、そのパッチの光学濃度を測定した。

【0057】(濃度むら)印字濃度を測定したサンプルの均一性を目視判定した。

判定基準: A:均一性が高い、B:ややむらがある、C:かなりむらがある。

【0058】(にじみの発生率)市販の電子写真コピー用紙に300ドットが互いに接触しない様に連続印字し、室内にて24時間自然乾燥させた後、顕微鏡で不定形又は不規則なにじみが発生したドットの数と、そのパーセンテージを下記基準にて評価した。

判定基準: A:6%以下、B:7~12%、C:13~35%、D:36%以上

(乾燥時間)市販の電子写真コピー用紙に英数文字を1ページ印刷した後、5、10、20、30秒後にクリーニングペーパーにて印字部を擦り、印字部が汚れなくな

るまでの秒数を測定した。

【0059】これらの評価の結果は表8にまとめて示した。

【0060】なお、実施例1および5のそれぞれに対して、水溶性ウレタンオリゴマーの代わりに蒸留水を添加した記録液を作成し、比較例1、2とし同時に結果表に

示した。

【0061】表8に見られるように、本発明の水溶性ウレタンオリゴマーを添加した記録液は優れた、定着性、品位、そして実用的な信頼性を有する事が分かる。

【0062】

【表8】

		実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2
印字濃度	平 均	1.32	1.34	1.30	1.33	1.31	1.33	1.37
にじみ	%	A	A	A	A	A	A	B
濃度むら	用紙A	A	B	A	A	A	A	C
濃度むら	用紙B	A	B	A	A	A	A	C
乾燥時間	秒	10	25	10	10	15	10	15

【0063】

【発明の効果】以上説明したように本発明のインクは、インクジェットプリンターに適用したときに、長時間放置してもヘッド先端におけるインクの固化を生じることなく、実用的な保存安定性を有し、駆動条件の変動や長時間の使用でも安定した吐出を行うことが可能で、信頼性にも優れ、印字物は耐光性耐水性などの堅牢性に優れることはもちろんのこと、とりわけ擦過性にも問題がなく優れた実用性を有するという効果を持つ。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図

【図2】図1のA-A断面図

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図

【図5】インクカートリッジの縦断面図

【図6】インクカートリッジの別の例を示す斜視図

【符号の説明】

13 ヘッド

14 溝

15 発熱ヘッド

16 保護膜

171 電極

172 電極

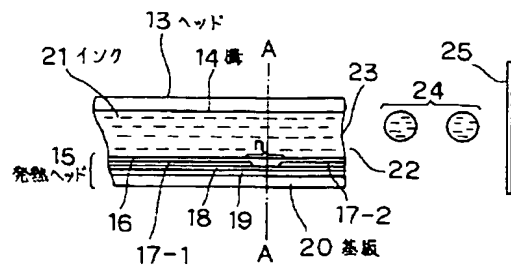
18 発熱抵抗体層

19 蓄熱層

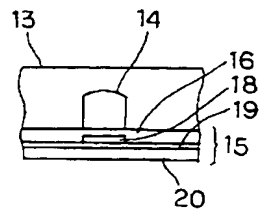
20 基板

20 21 記録インク  
22 吐出オリフィス  
23 メニスカス  
24 記録液滴  
25 被記録体  
26 マルチ溝  
27 ガラス板  
28 発熱ヘッド  
40 インク袋  
42 栓  
44 インク吸収体  
45 インクカートリッジ  
51 給紙部  
52 紙送りローラ  
53 排紙ローラ  
61 ブレード  
62 キャップ  
63 インク吸収体  
64 吐出回復部  
65 記録ヘッド  
40 66 キャリッジ  
67 ガイド軸  
68 モーター  
69 ベルト  
70 インクジェットカートリッジ  
71 ヘッド部  
72 大気連通口

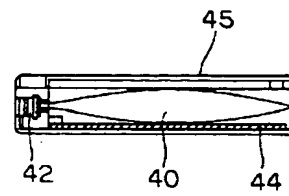
【図1】



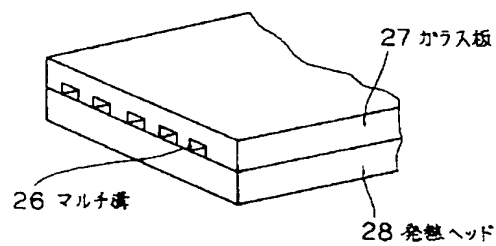
【図2】



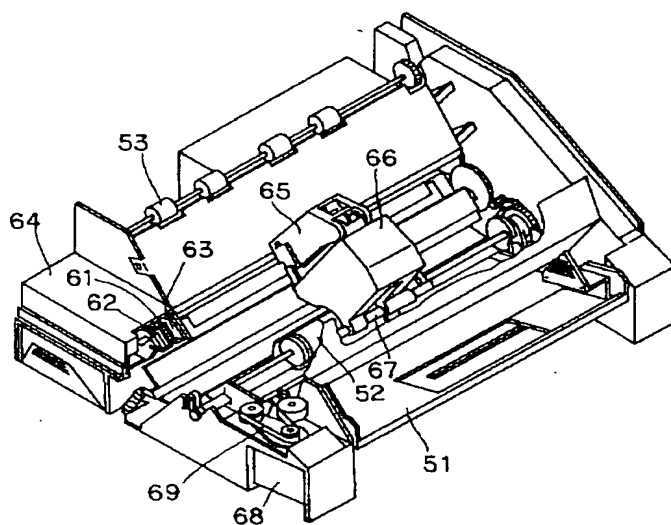
【図5】



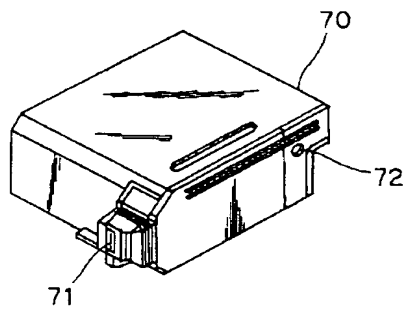
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 城田 勝浩  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

(72)発明者 野口 弘道  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内